No English	title available.
Patent Number:	DE4106403
Publication date:	1992-09-03
Inventor(s):	RAZVAN CORIOLAN (DE); BECK REINHARD DR (DE); KUERZINGER ALFRED DR (DE); ROSENTHAL MICHAEL DR (DE); PUERZER ALBERT W DR (DE)
Applicant(s):	BAERLOCHER GMBH (DE)
Requested Patent:	□ DE4106403
Application . Number:	DE19914106403 19910228
Priority Number (s):	DE19914106403 19910228
IPC Classification:	C01F11/00; C01G19/00; C01G49/00; C08K3/22; C08K3/24; C08K3/30; C08K3/32; C08K5/09; C08L27/00
EC Classification:	C01B13/14, C01B13/36B, C01B25/45, C01F7/00D, C01G9/00D, C08K3/00P6, C08K3/30, C08K3/32
Equivalents:	AU1267492, ☐ IE920552, MX9200874, ☐ PT100172, ☐ WO9215525, ZA9201336
	Abstract
divalent metal; A a + 2; 0 < m < 2; for preparing ther	closes compounds of general formula (I), wherein $X<3+>$ is a trivalent metal; $Y<2+>$ is a is an inorganic or organic anion of valency n; $0.1 < a < 0.5$ ; $0 < b < 1$ ; $0 < c < a + 2$ ; $0 < d <$ and n is an integer, where c.n + d = a + 2, except for compounds in which d = 2. A method n is also disclosed. The compounds of the invention are particularly useful as stabilizers for moplastic resins, in particular PVC.
	Data supplied from the esp@cenet database - I2

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C01F 7/00, C01B 13/14, 13/36 C08K 3/24, 3/22, C01B 13/36

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/15525

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

17. September 1992 (17.09.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE92/00145

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Februar 1992 (21.02.92)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 06 403.8

28. Februar 1991 (28.02.91)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BÄRLO-CHER GMBH [DE/DE]; Riesstr. 16, D-8000 München 50 (DE).

(72) Erfinder; und

(72) Erfinder; and
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RAZVAN, Coriolan [DE/DE]; Bussardstr. 1, D-8047 Karlsfeld (DE). BECK, Reinhard [DE/DE]; Altostr. 55, D-8000 München 60 (DE). KÜRZINGER, Alfred [DE/DE]; Lindenstr. 2a, D-8047 Karlsfeld (DE). ROSENTHAL, Michael [DE/DE]; Zentnerstr. 20, D-8000 München 40 (DE). PÜRZER, Albert, W. [DE/DE]; Agricolastr. 69, D-8000 München 21 (DE).

(74) Anwälte: BEZOLD, Gunter usw.; Maximilianstr. 58, D-8000 München 22 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patempaisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Tide: HYDROXIDE COMPOUNDS OF SPECIFIC COMPOSITION, METHOD FOR PREPARING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: HYDROXIDVERBINDUNGEN EINER BESTIMMTEN ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZUR DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

$$X_a^{3+}(Ca_bY_{1-b}^{2+})_{1-a}A_c^{n-}(OH)_d$$
. m  $H_2O$  (I)

#### (57) Abstract

The invention discloses compounds of general formula (I), wherein X3+ is a trivalent metal; Y2+ is a divalent metal; Apis an inorganic or organic anion of valency n; 0.1 < a < 0.5; 0 < b < 1; 0 < c < a + 2; 0 < d < a + 2; 0 < m < 2; and n is an integer, where c.n + d = a + 2, except for compounds in which d = 2. A method for preparing them is also disclosed. The compounds of the invention are particularly useful as stabilizers for halogenated thermoplastic resins, in particular PVC.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung beschreibt Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin bedeuten: X3+ ein trivalentes Metall; Y2+ ein divalentes Metall;  $A^{n}$  ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n; 0,1 < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a < 0,5; 0 <a + 2; 0 < d < a + 2; 0 < m < 2; und n eine ganze Zahl, wobei c.n + d = a + 2, ausgenommen Verbindungen, bei denen d = 2, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze, insbesondere PVC.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ΑŤ	Österreich	ES	Spanien	MI.	Mali
		គ	Finnland	MN	Mongolul
AU	Australien		•	MR	Mauritanien
BB	Barbados	·FR	Frankreich		
BE	Bulgion	GA	Gahon	MW	Melawi
RF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BC	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL.	Polen
_		HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien			RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien		
CF	Zentrale Afrikanische Republik	· · JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
Ci.	Côte d'Ivoire	L	Lierhtenstein	SU	Soviet Union
-		LK	Sri Lanka	TD	Tschnd
CM	Kamerun			TG	Togo
cs	Tschechoslowakci	LU	Luxemburg		
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dānemark	MG	Madagaskur		

1

#### HYDROXIDVERBINDUNGEN EINER BESTIMMTEN ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZUR DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbindungen einer näher bestimmten Zusammensetzung, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Stabilisatoren für halogenhaltige Thermoplaste.

Ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz, wie z.B. Polyvinylchlorid, geht beim Erhitzen zur Durchführung einer Schmelzverformung unter Eliminierung von Chlorwasserstoff in eine Polyenstruktur über, wobei sich das Polymer verfärbt. Zur Erhöhung der Licht- und Hitzestabilität werden dem Polymer daher vor der Verarbeitung üblicherweise Stabilisatoren zugesetzt. Als Stabilisatoren werden vorwiegend Carboxylate und/oder Phenolate von Metallen, z.B. Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zinn, Cadmium, Zink und Blei verwendet. Neben diesen organischen Salzen werden auch anorganische Salze, besonders die des Bleis, eingesetzt, wie etwa Bleisulfat und -phosphite. Vor allem für Formteile werden Stabilisatoren auf Basis der Schwermetalle Barium, Cadmium und Blei verwendet. Seit langem wird versucht, diese toxischen Substanzen durch physiologisch unbedenkliche Stabilisatoren zu ersetzen.

Mit Stabilisatoren auf der Basis von Calcium- und Zinkcarboxylaten konnten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse hinsichtlich der Thermostabilität und der Witterungsbeständigkeit erzielt werden. Es wurde versucht diese Unzulänglichkeiten durch Kombinationen von Carboxylaten mit wirksamen Costabilisatoren zu beheben. In der DE-OS 22 33 743 wird vorgeschlagen, bekannte

PVC-Stabilisatoren mit einem nicht aktivierten Zeolith zu kombinieren. In der EP-A- 0 063 180 wird eine Kombination aus  $\beta$ -Diketonen und Hydrotalcit als PVC-Stabilisator beschrieben. Das US-Patent 4 221 687 beschreibt die Kombination aus basischen, anorganischen Oxiden/Hydroxiden nichttoxischer Metalle mit 1,3-Diketonen.

In der DE-OS 38 43 581 wird zu Vergleichszwecken ein Hydrotalcit der chemischen Zusammensetzung:

$${\tt Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3x4H_2O}$$

zur Stabilisierung von PVC verwendet, wobei gezeigt wird, daß dieses Hydrotalcit nicht die erwünschte Stabilisatorwirkung erzielt.

Manche der vorgeschlagenen Kombinationen aus Primär- und Costabilisatoren liefern zwar befriedigende Ergebnisse hinsichtlich der Thermostabilität und der Farbhaltung, jedoch treten oftmals während oder nach der Formgebung Probleme auf, die dem bestimmungsgemäßen Einsatz des Formteils entgegenstehen. In Polymeren, die Hydrotalcit und/oder Zeolith enthalten, tritt bei thermischer Belastung eine Bläschenbildung auf, die durch die Abspaltung von flüchtigen Bestandteilen aus Hydrotalcit und/oder Zeolith verursacht wird.

Dies führt zu Problemen bei der weiteren Verarbeitung (bspw. beim Verschweißen von Profilen) und Verwendung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze eignen, ohne die oben erwähnten Nachteile der bekannten Stabilisatoren aufzuweisen, insbesondere als nichttoxisch eingestuft werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel

$$X_a^{3+}(Ca_bY_{1-b}^{2+})_{1-a} A_c^{n-} (OH)_d .m H_2O$$

worin bedeuten:

X<sup>3+</sup> ein trivalentes Metall;

Y<sup>2+</sup> ein divalentes Metall;

 ${\tt A}^{n-}$  ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n;

 $0,1 \le a \le 0,5;$ 

 $0 \le b \le 1$ 

0 < c < a+2

0 < d < a+2

 $0 \le m \le 2$ ; und

n eine ganze Zahl, wobei c.n+d = a+2, ausgenommen Verbindungen, bei denen d = 2.

Unter diesen Verbindungen sind solche bevorzugt, bei denen das trivalente Metall  $X^{3+}$  aus Al und Fe und das divalente Metall  $Y^{2+}$  aus Sr, Ba, Zn, Sn und Fe ausgewählt sind.

Die Anionen A<sup>n-</sup> gemäß der obigen Formel können geeigneterweise ausgewählt werden aus Chlorid, Iodid, Perchlorat, Hydroxid, Acetat, Carbonat, Sulfat, Thiosulfat, Sulfit, Thiosulfit, Dithionit, Borat, Hydrogenborat, Silikat, Mono- und Di-Carboxylaten, Benzoaten, Lactat, Phosphonaten, o-Phosphat, m-Posphat und Polyphosphaten.

Diese Anionen können allein oder in Kombinationen verwendet werden.

Röntgendiffraktometeraufnahmen der erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eindeutig, daß es sich nicht um Verbindungen vom Hydrotalcit-Typ handelt, wie sie bspw. in der DE-OS 30 19 632 beschrieben sind.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen halogenhaltigen thermoplastische Harzen und den daraus hergestellten Formteilen mindestens gleiche Hitzestabilität wie basische Bleisulfate verleihen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bewirken bei dieser Anwendung keine Verfärbung der aus bspw. Hart-PVC hergestellen Formteile, auch die Farbhaltung und die Bewitterungsstabilität der mit den erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisierten Formteile ist den mit toxischen Schwermetallverbindungen stabilisierten Produkten mindestens gleichwertig.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Mischungen aus einer oder mehreren Metallverbindungen des divalenten Metalls Y<sup>2+</sup>, einer oder mehreren Metallverbindungen des trivalenten Metalls X<sup>3+</sup> und gegebenenfalls Calciumsalzen, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen und/oder anorganischen Säuren bzw. deren Salzen in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 8-12 in zur Bildung der erwünschten Verbindungen entsprechenden Mengen umsetzt und das

Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abtrennt und gewinnt.

Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einem pH-Wert von 9-11 durchgeführt.

Die Umsetzungstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen 40 und  $100^{\circ}$  C, insbesondere bevorzugt zwischen 60 und  $85^{\circ}$  C.

Katalysatoren oder Beschleuniger sind nicht erforderlich. Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen kann das Kristallwasser ganz oder teilweise durch thermische Behandlung entfernt werden.

Im Falle der Verwendung von Calciumsalzen wird vorzugsweise Calciumchlorid, dessen Hydroxid und/oder Oxid eingesetzt. Als Metallverbindung des divalenten Metalls wird vorzugsweise Zinkchlorid, dessen Hydroxid und/oder Oxid eingesetzt. Als trivalente Metallverbindungen werden vorzugsweise Aluminiumchlorid und/oder -hydroxid und/oder Natriumaluminat verwendet. Zur Einstellung des pH-Wertes wird vorzugsweise Natriumhydroxid eingesetzt.

Die Abtrennung des bei der obigen Umsetzung anfallenden Reaktionsproduktes folgt in an sich bekannter Weise, vorzugsweise durch Filtration. Die Aufarbeitung des abgetrennten Reaktionsprodukts erfolgt ebenalls in an sich bekannter Weise, bspw. durch Waschen des Filterkuchens mit Wasser und Trocknen des gewaschenen Rückstandes bei Temperaturen von bspw. 60-150°C, vorzugsweise bei 90-130°C.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das bei der Umsetzung direkt anfallende Reaktionsprodukt vor der Abtrennung mit oberflächenaktiven Mitteln behandelt werden. Beispiele solcher oberflächenaktiven Mittel sind Fettsäuren und deren Metallsalze, Silane und Titanate. Vorzugsweise werden Stearinsäure und/oder deren Metallsalze mit Calcium und/oder Zink verwendet. Diese Mittel werden in Mengen von 0,01-10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5-5 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt. Durch eine derartige Behandlung wird im Falle der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Stabilisatoren in halogenhaltigen Harzen deren Dispergierbarkeit verbessert.

Zur Stabilisierung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, chloriertes Polyethylen, chloriertes Polypropylen, chloriertes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und chlorsulfoniertes Polyethylen. Besonders vorteilhaft können Harze vom Polyvinylchlorid-Typ, d.h. Vinylchloridhomo- und Copolymere von Vinylchlorid mit anderen Comonomeren stabilisiert werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können hierbei mit Metallseifen, d.h. Salzen von Fettsäuren, kombiniert werden. Beispiele für die verwendeten Metalle sind: Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink und Aluminium. Neben Carboxylaten wie Ethyl-2hexanoat, Decanat, Laurat, Stearat, Palmitat, Oleat, 12-Hydroxystearat, Fumarat, Maleat und Benzoat, können auch Phenolat-Salze der oben genannten Metalle in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden.

Im allgemeinen können diese Metallsalze in Mengen zwischen 0,05 % und 10 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das halogenhaltige Polymer, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können hierbei mit Costabilisatoren, wie z.B. Polyolen, Phosphiten,  $\beta$ -Diketonen, Isocyanuraten, Dihydropyridinen, Epoxyverbindungen oder Thioglycolsäureestern kombiniert werden.

Als Polyole können mehrwertige Alkohole, wie z.B. Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol sowie deren Di- oder Oligomere oder auch Partialester davon verwendet werden.

Als Phosphite eignen sich Alkyl- oder Arylester der phosphorigen Säure, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenyldecylphosphit, Tridecylphosphit oder Trisnonylphenylphosphit.

Als β-Diketone können z.B. Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Stearoylbenzoylmethan, Benzoylessigsäure, 2,2'-Methylen-biscyclohexan-1,3-dion, Palmitoyltetralon, Bis-(3,4-Methylendioxylbenzoyl)-methan, Bis-(2-Hydroxybenzoyl)-methan oder deren Metallsalze mit z.B. Ca, Zn, Mg verwendet werden.

Als Isocyanurat kann z.B. Trishydroxyethylisocyanurat eingesetzt werden.

Ein geeignetes Dihydropyridin ist z.B. Dihydro-1,4-dimethyl-2,6-dicarbododecyloxyl-3,5-pyridin.

Ein geeigneter Thioglycolsäureester ist z.B. 2-Ethylhexylthioglycolat.

Neben den erfindungsgemäßen Verbindungen können auch noch weitere Additive eingesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Absorber, wie z.B. Benzophenone, Benzotriazole oder sterisch gehinderte Amine (HALS), Pigmente, Füllstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Stabilisierung von sowohl weichmacherhaltigen als auch weichmacherfreien Polymeren. Als Weichmacher können üblicherweise eingesetzte Substanzen, wie z.B. Di-(2-Ethylhexyl)-phthalat, enthalten sein.

Diese Additive und Stabilisatoren können einzeln oder als Abmischungen mehrerer Bestandteile zum Polymer gegeben werden. Die Additiv- und/oder Stabilisatormischung kann in Pulverform, als Granulat oder als Schmelzprodukt eingesetzt werden.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

## A) Herstellung erfindungsgemäßer Verbindungen

#### Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung (2,3 1), die 147 g CaCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O (1 Mol) und 242 g AlCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O (1 Mol) enthält, wird auf 70° C erwärmt, anschließend wird mit einer 50 %-igen NaOH-Lösung ein pH-Wert von 10,0 eingestellt. Die gebildete Suspension wird 2 Stunden bei 85° C gerührt und anschließend mit einer Lösung, die 78 g Tetranatriumpyrophosphat (0,35 Mol) enthält, versetzt. Nach 12 Stunden werden 2 g Stearinsäure zugegeben und das Reaktionsprodukt abfiltriert, gewaschen und bei 120° C 5 Stunden im Trockenschrank getrocknet.

#### Beispiel 2

Es wird eine wäßrige Lösung (3,0 1) hergestellt, die 147 g CaCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O (1 Mol),136 g ZnCl<sub>2</sub> (1 Mol) und 242 g AlCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O (1,0 Mol) enthält. Diese Lösung wird zu 500 ml Wasser (65° C) getropft. Während des Zutropfens wird mit einer 50%-igen NaOH-Lösung ein pH-Wert von 10,0 eingestellt. Die entstandene Suspension wird 2 Stunden bei 80° C gerührt, anschließend wird eine Lösung, die 126 g (1 Mol) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> enthält, zugegeben. Nach 18 Stunden Reaktionszeit werden 2 g Stearinsäure zugegeben, abfiltriert und gewaschen. Das entstandene Produkt wird 5 Stunden bei 120° C im Trockenschrank getrocknet.

## B) <u>Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als</u> Stabilisatoren

In den nachfolgenden Beispielen wird die Wärmestabilität und die Anfangsfarbe von PVC-Formkörpern, denen erfindungsgemäße Verbindungen sowie, zu Vergleichszwecken, herkömmliche Blei-Stabilisatoren zugesetzt worden sind, bewertet.

Für die Bewertung der Wärmestabilität wird die PVC-Harzmasse auf einem Laborwalzwerk 5 Minuten bei 180° C homogenisiert und plastifiziert. Aus dem so hergestellten, etwa 1 mm dicken Fell, werden quadratische Probeblättchen von 15 mm Kantenlänge geschnitten. Die Probeblättchen werden im Wärmeschrank bei 180° C getempert. Im Abstand von 10 Minuten wird je ein Blättchen entnommen und der Reihe nach auf eine Testkarte aufgeheftet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Probeblättchen schwarz verfärbt sind.

Beispiel 3

Ge	Gewichtsteile					
	A	В	С	D	E	F
	100	100	100	100	100	100
PVC (K 68)	100	100	100			100
Kreide	5	5	5	5	5	5
TiO <sub>2</sub>	3	3	3	3	. 3	3
Stearylstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bisphenol A	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Bleistearat	0,5	0,5	-	<b>-</b> .	<b>-</b> ·	-
3 PbO.PbSO <sub>4</sub> .0,5H <sub>2</sub> O	2,0	3,0	<b>-</b>	-	<b>-</b>	-
Zinklaurat	· -	, <b>-</b>	0,7	0,7	0,7	0,7
Calciumlaurat	<b>-</b>	-	0,6	0,6	0,6	. 0,6
Al <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,05</sub> (OH); .0,5H <sub>2</sub> O	2,3_	-	3,0	4,0	, <u> </u>	-
Al <sub>0,33</sub> (Ca <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> ) <sub>0,67</sub> (SO <sub>3)0,33</sub> (OH) <sub>1,67</sub> .0,7 H <sub>2</sub> C	o –		-		3,0	4,0

Die obigen Zusammensetzungen von A bis F wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I: Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

Ze	it	(min	١
20		/ *** - * *	•

Zusammen- setzung	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150
<b>A</b>	1	1	1`	4	4	6	6	8	-	_
• в	1	1	1	1	4	4	4		6.	8
С	1	1	1	2	2.	3	5	8	-	-
D	1	1	1	1	2	2	3	5	7	8
E	1	1	1	1	3	3	5	7	8	-
F ·	1	1	1	1	. 2	3	3	5	7	8

<sup>1 =</sup> weiß; 2 = schwach gelb; 3 = gelb; 4 = schwach grau; 5 = orange; 6 = grau; 7 = braun; 8 = schwarz

Beispiel 4

•	Gewichtsteile								
	G	н	I	Ј	K				
PVC (K 68)	100	100	100	100	100				
Kreide	5	5 💮	<b>5</b>	5	5				
TiO <sub>2</sub>	3	ż	3	3	3				
Stearylstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5				
Bisphenol A	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1				
Zinklaurat	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7				
Calciumlaurat	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6				
Al <sub>0,33</sub> (Ca <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> ) <sub>0</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>0,33</sub> (OH) <sub>1,67</sub> .0		3,0	3,0	3,0	3,0				
Dipentaerythrit	-	0.3	-	-	-				
Trishydroxyethyl-	. •								
isocyanurat	. <b>-</b>	<b>-</b>	1,0	-					
Ethylaminocrotonat	<u>.</u>	<del>-</del> . •	-	0,3					
Dibenzoylmethan	_	-	<b>-</b>	<del>-</del>	0,1				

Die obigen Zusammensetzungen von G bis K wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II: Ergebnisse der thermischen Stabilität

					Zeit	(mi	.n)				
Zusa	mmen- ung	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150
G		1	1	. 1	1	3	3	. 4	5	6	<u>,-</u>
Н		1	1	1	1	1	2	. 3	3	5	6
Ĭ		1	1	1	1	1	2	2	3	3	5
J		1	i	1	1	1	2	6	-	-	_ <b>-</b> .
K		1	1	1	1	1	2	2	2	3	5

<sup>1 =</sup> weiß; 2 = schwach gelb; 3 = gelb; 4 = orange; 5 = braun; 6 = schwarz

Beispiel 5

Gewichtsteile							
	L	М	N				
PVC (K 70)	100	100	100				
Dioctylphthalat	50	50	50				
Kreide	40	40	40				
Bleistearat	0,5	<b>-</b> .	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •				
3 PbO.PbSO <sub>4</sub>	2,0	-	· :				
Al <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,05</sub> (C	OH), 3.0,5 H <sub>2</sub>	,0					
	-	3,0	, * <b>-</b>				
$^{\text{Al}}_{0,33}(^{\text{Ca}}_{0,5}^{\text{Zn}}_{0,5})_{0,67}$ $(^{\text{SO}}_{3})_{0,33}(^{\text{OH}})_{1,67},0,7$		* <u>-</u> )	3,0				

Die obigen Zusammensetzungen von L bis N wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III angegeben.

Tabelle III: Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

Zeit (	m.	in)
--------	----	-----

Zusammen- setzung	0	10	20	30 	40	60	80	100	120	150	200
											, C.
L	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4
M	1.	1	1	1	2	2	3	3	4	-	-
N	. 1	1	1	1	1	2	2	2	3	, 3	4

 $1 = wei\beta$ ; 2 = gelb; 3 = braun; 4 = schwarz

#### Patentansprüche

Verbindungen der allgemeinen Formel

$$x_a^{3+}(Ca_b^{2+})_{1-b}^{2+})_{1-a} A_c^{n-}(OH)_d \cdot m H_2O$$

worin bedeuten:

x3+ ein trivalentes Metall;

Y2+ ein divalentes Metall;

 $\mathtt{A}^{\mathtt{n-}}$  ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n;

 $0,1 \le a \le 0,5;$ 

 $0 \le b \le 1$ 

0 < c < a+2

0 < d < a+2

 $0 \le m \le 2$ ; und

n eine ganze Zahl, wobei c.n+d = a+2, ausgenommen Verbindungen, bei denen d = 2.

- 2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin das trivalente Metall  $\mathbf{X}^{3+}$  aus Al und Fe ausgewählt ist.
- 3. Verbindungen nach Anspruch 1 und/oder 2, worin das divalente Metall  $\mathbf{Y}^{2+}$  aus Sr, Ba, Zn, Sn und Fe ausgewählt ist.
- 4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen aus einer oder mehreren Metallverbindungen des divalenten Metalls  $Y^{2+}$ , einer oder mehreren Metallverbindungen des trivalenten Metalls  $X^{3+}$  und

gegebenenfalls Calciumsalzen, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen und/oder anorganischen Säuren bzw. deren Salzen in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 8-12 in zur Bildung der erwünschten Verbindungen entsprechenden Mengen umsetzt und das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abtrennt und gewinnt.

- 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Umsetzung bei einem pH-Wert von 9-11 durchgeführt wird.
- 6. Verwendung der Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Stabilisatoren für halogenhaltige, thermoplastische Harze, insbesondere PVC.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 92/00145

		International Application No 1 C17	7
	FICATION OF SUBJECT MATTER (II several classito International Patent Classification (IPC) or to both Nat		
	- COAT 7/00. COAD 49/44.	CO1B 13/36; CO8K 3/2	4
Int.	C1. C08K 3/22; C01B 13/36	1 0010 10700; 000k 071	,
II. FIELDS	SEARCHED		
	Minimum Docume	ntation Searched 7	
Classification	n System	Classification Symbols	
Int. C	c1. <sup>5</sup>   CO1F; CO1B; CO8K;	A61K	
	Documentation Searched other to the Extent that such Documents	than Minimum Documentation are included in the Fields Searched 8	
	380	***	-
III. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of Document, 11 with Indication, where app	propriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13
Y	DE, A, 3843581 (NIPPON GOHSE (cited in the applicatio lines 4,17,18	I) 13 July 1989 n), see page 8,	1-3,6
Y	EP, A, 0040364 (KYOWA CHEMIC 25 November 1981	AL INDUSTRIES)	1-3,6
A	DE, A, 3019632 (KYOWA CHEMIC 26 November 1981 (cited		
A	EP, A, 0189899 (KYOWA CHEMIC 6 August 1986	AL INDUSTRIES)	
P,X	EP, A, 0419759 (GIULINI CHEM see page 3, line 7 - line		1,4,5
rito.			
"A" docur consi- "E" earling filing "L" docur which citatic "O" docur other "P" docur later t	ment which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ment published prior to the international filing data but than the priority date claimed	"T" later document published after to repriority date and not in conflicited to understand the principl invention of particular relevant anot be considered novel or involve an inventive step "Y" document of particular relevant cannot be considered to involve document is combined with one ments, such combination being in the art.  "A" document member of the same in	ct with the application but or theory underlying the ce; the claimed invention cannot be considered to ce; the claimed invention an inventive step when the or more other such docu- obvious to a person skilled
IV. CERTIF		Date of Mailing of this International Se	arch Report
	Actual Completion of the International Search 1992 (04.05.92)	14 May 1992 (14.05.9	
International	Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Europe	ean Patent Office		

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. SA 9200145 5679 56798

This amex lists the patent family members relating to the patent document. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3843581	13-07-89	JP-A- 1178543 FR-A- 2625214 GB-A,B 2213154 US-A- 4963608	30-06-89 09-08-89
EP-A-0040364	25-11-81	JP-C- 1515955 JP-A- 56158716 JP-B- 6306565 CA-A- 1181690	07-12-81 1 16-12-88
DE-A-3019632	26-11-81	GB-A- 2075989 FR-A,B 2483934 US-A- 4299759	11-12-81
EP-A-0189899	06-08-86	JP-A- 61174270 CA-A- 128399 US-A- 467535	1 07-05-91
EP-A-0419759	03-04-91	DE-A- 393237 DE-A- 394354	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/DE 92/00145

1. KLASSIFI	KATION DES ANM	ELDUNGSGEGENSTANDS (M	mehreren li	lassifikationssymbolen sind s	dle anzugeben) <sup>6</sup>	
	5 CO1F7/O0; CO8K3/22		4;	lassifikation and der IPC CO1B13/36;	C08	<b>K3/24</b>
II. RECHER	CHIERTE SACHGE			1		
		Recher		ndestpriifstoff 7		
Klassifikati	onssytem			ssifikationssymbole		
Int.Kl.	5	CO1F; CO1B	;	C08K ;	A61K	·
		Recherchierte nicht zum Mindesty unter die rec	prüfstoff gel herchierten	drende Veröffentlichungen, s Sachgebiete fallen <sup>8</sup>	poweit diese	
					*	
III. EINSCH	ILAGIGE VEROFFE	ntlichungen <sup>9</sup>				Betr. Anspruch Nr. 13
Art.°	Kennzeichnung der	Veröffentlichung 11, soweit erfort	ierlich unte	r Angabe der mailgeblichen T	etle 12	Bett. Amprica 141.
Υ.	in der	843 581 (NIPPON GO Anmeldung erwähnt eite 8, Zeile 4,17		13. Juli 1989	-	1-3,6
Υ	EP,A,0 Novembe	040 364 (KYOWA CHE r 1981	MICAL	INDUSTRIES) 25.		1-3,6
A .	Novembe	019 632 (KYOWA CHE r 1981 Anmeldung erwähnt	MICAL	INDUSTRY) 26.		r r
A	EP,A,O August	189 899 (KYOWA CHE 1986	MICAL	INDUSTRIES) 6.		_
P,X	EP,A,O siehe S	419 759 (GIULINI ( Seite 3, Zeile 7 -	CHEMIE Zeile	) 3. April 1991 16; Ansprüche	1-6	1,4,5
"A" Ve del "E" like to to "L" Ve zwe fen naz and "O" Ve ein bet 'P" Ve tin lic	röffentlichung, die de finiert, aber nicht als erer Dokument, das je nalen Anneldedatum röffentlichung, die ge- eifelheit erscheinen zu tilichungslatum einer inten Veröffentlichun leren besonderen Gru röffentlichung, die sie e Benutzung, eine At zieht röffentlichung, die von n; aber nach dem bez het worden ist	ngegebenen Veröffentlichungen 10 n allgemeinen Stand der Technik besonders bedeutsam anzuseben is sloch erst am oder nach dem inter veröffentlicht worden ist signet ist, einen Prioritätsanspruch a lassam, oder durch die das Veröf- anderen in Recherchenberlicht ge- ge belegt werden soll oder die aus eine angegeben ist (wie ausgefuhrt) ch auf eine mündliche Offenbarung isstellung oder andere Maßnahmer r dem internationalen Anmeldeda- nspruchten Prioritätsdatum veröffen	t na-	"T" Spätere Veröffentlicht meideistum oder dem ist und mit der Annel Verstündnis des der Euder der ihr zugrunde "X" Veröffentlichung von ite Erfindung kann nit kait beruhand betracht wer iner oder menrern zurübend betrachtet wer iner oder menrern zur in Veröffentlichung, die "A" Veröffentlichung, die	Arjoritatische dung nicht kollidie frindung zugrunde liegenden Theorie i besonderer Bedeuts ht als neu oder auf tet werden besonderer Bedeuts ht als auf erfinder den, wenn die Vert inderen Vertiffentli- gebracht wird und d allegand ist.	rt, soudern nur zum legenden Prinzips nagegeben ist mg; die beanspruch- erfinderischer Tätig- tang; die beanspruch- scher Tätigkeit be- ffentlichung mit zhungen dieser Kate- lese Verbindung für
	HEINIGUNG		,	Absendedatum des int	emetions les Beche	rchenherichts
Datum des	Abschlusses der inter	nationalen Recherche 4. MAI 1992	•	1 4. 05. 92		
Internation	ale Recherchenbehörd EUROP.	AISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevol ZALM W. E	, )	steter)	

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

56798

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/05/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-3843581	13-07-89	FR-A- GB-A,B	2625214 3 2213154 0	4-07-89 0-06-89 9-08-89 6-10-90
EP-A-0040364	25-11-81	JP-A- 5	6158716 0 3065651 1	4-08-89 7-12-81 6-12-88 9-01-85
DE-A-3019632	26-11-81	FR-A,B	2483934 1	5-11-81 1-12-81 0-11-81
EP-A-0189899	06-08-86	CA-A-	1283991 0	5-08-86 7-05-91 3-06-87
EP-A-0419759	03-04-91	<b>DE</b>		1-04-91 7-06-91